

# Beitrag zur Kenntnis der Kupfer- und Mangancyanide.

Von

PAUL STRAUS.

(Mitteilung aus dem technologischen Institut der Universität Würzburg.)

## Über Mangano- und Mangancyankalium.

EATON und FITTIG<sup>1</sup> sowie DESCAMPS<sup>2</sup> haben für die Bereitung des Manganocyankaliums gute Methoden angegeben; später hat CHRISTENSEN<sup>3</sup> die Ergebnisse der Arbeiten dieser Forscher durch Angabe der von ihm angewendeten Mengenverhältnisse ergänzt. Diese Mengen sind aber nicht ganz zweckmäßig gewählt, da ein zu großer Überschufs von Cyankalium verwendet wird. Ein kleiner Überschufs von Cyankalium ist ja nötig zur Verhinderung der Oxydation und zugleich auch als Lösungsmittel. Da ich im Verlaufe nachfolgender Untersuchungen gröfsere Mengen von Mangano-cyankalium nötig hatte, habe ich mich bemüht, die für die Umsetzung unter Berücksichtigung obiger Punkte günstigsten Zahlen herauszufinden, so dafs mit den kleinsten Mengen die grösste Ausbeute erhalten wird. Diese Zahlen folgen unten; hier sei zunächst noch bemerkt, dafs es besser ist, das Manganacetat nicht wie CHRISTENSEN in gepulvertem Zustande, sondern in Lösung anzuwenden, weil dadurch vermieden wird, dafs der entstehende grüne Niederschlag unverbrauchtes Manganacetat einschleift und so der Einwirkung entzieht.

25 g 98<sup>0</sup>/<sub>100</sub>iges Cyankalium werden auf dem Wasserbade in 50 g Wasser gelöst und dazu nach und nach eine kalte Lösung von 15 g Manganacetat in 90 g Wasser gegeben; es bildet sich ein grüner Niederschlag, dessen Zusammensetzung der des bekannten Blausäurerückstandes<sup>4</sup> analog ist. Nach Zugabe von 25 g Cyankalium in kleinen Stückchen und weiterem Erhitzen löst er sich wieder bis auf wenig zurückbleibenden dunkelvioletten Niederschlag, welcher

---

<sup>1</sup> *Ann. Chem. Pharm.* **145**, 157.

<sup>2</sup> *Ann. Chim. Phys.* (1881), 178.

<sup>3</sup> *Journ. prakt. Chem.* **31**, 171.

<sup>4</sup> *Ann. Chem. Pharm.* **145**, 159.

bei nochmaligem Zusatz von Wasser ebenfalls verschwindet. Die fast klare gelbe Lösung wird filtriert und liefert beim Erkalten Manganocyankalium in schönen, dunkelvioletten quadratischen Tafeln. Dieselben wurden zur Analyse rasch abgepresst und behufs Entfernung des überschüssigen anhaftenden Cyankaliums mit einer kleinen Menge 75%igen Alkohols digeriert. Zum Aufbewahren eignet sich die Mutterlauge oder eine 10%ige Cyankaliumlösung am besten, da sonst das Salz an der Luft verwittert und sich unter Zersetzung teilweise oxydiert. Das Manganocyankalium ist in Wasser gar nicht löslich, sondern zersetzt sich sofort in Cyankalium, das in Lösung geht, und in  $\text{KMn}(\text{CN})_3$ , das sich selbst wieder sehr rasch verändert.

Zur Darstellung des Manganicyankaliums giebt CHRISTENSEN an derselben Stelle ebenfalls eine Vorschrift an, die auch an dem Übelstande zu großer Cyankaliummengen leidet, weshalb ich folgende Bereitungsweise anwendete, die sich fast mit der von CHRISTENSEN deckt, nur daß die Mengen von Cyankalium und Wasser kleiner sind.

40 g 98%iges Cyankalium werden auf dem Wasserbade in 150 g Wasser gelöst und in die Lösung in mehreren Portionen 15 g normales phosphorsaures Manganoxyd, bereitet nach CHRISTENSEN,<sup>1</sup> eingetragen. Nach dem Ausscheiden eines dunkelbraunen Niederschlags ( $\text{KCN}$ haltiges  $\text{Mn}(\text{CN})_3$ ) wurden weitere 20 g Cyankalium in kleinen Stücken zugegeben. Die resultierende tiefrote Lösung wurde filtriert und es krystallisierte sodann in der Kälte eine reichliche Menge von rotbraunen Nadeln aus. Zur Reinigung krystallisiert man diese Nadeln aus einer höchstens 10%igen heißen Cyankaliumlösung um, da eine höher prozentige Lösung das Manganicyankalium unter Abscheidung von  $\text{Mn}(\text{OH})_3$  zu Manganocyankalium reduziert. Die Krystalle sind luftbeständig und können deshalb leicht getrocknet werden. Um dieselben jedoch vollständig frei von anhaftender Mutterlauge zu erhalten, habe ich es für praktisch gefunden, die oben erwähnte tiefrote Lösung unter stetigem Umrühren mittels einer Wasserturbine erkalten zu lassen, die abfiltrierten kleineren Krystalle scharf zu pressen und einmal mit 75%igem Alkohol zu waschen, eine Bereitungsweise, die allerdings die Schönheit der Krystalle beeinträchtigt, die jedoch aus später zu erörternden Gründen notwendig war.

---

<sup>1</sup> *Journ. prakt. Chem.* [2] 28, 20.

## Über die Umsetzung von Mangano- und Manganicyankalium mit Ferri- und Ferrosalzen.

EATON und FITTIG<sup>1</sup> fanden, daß bei Zugabe einer Lösung von Manganocyankalium zu Eisenchloridlösung ein blauer Niederschlag entstehe, der sich beim Auswaschen mit Wasser zersetze. Bei der Wiederholung dieses Versuches fand ich jedoch, daß vollkommen von Cyankalium befreites Manganocyankalium sich überhaupt nicht in Wasser löst; dasselbe zersetzt sich fast momentan in Cyankalium und  $\text{KMn}(\text{CN})_3$ . Wiederholte ich diesen Versuch mit Mangano-  
cyankalium, das nur Spuren von Cyankalium enthielt, so war die Lösung kurze Zeit haltbar und bei Zugabe von Eisenchloridlösung entstand ein blauer Niederschlag, der jedoch, durch die Anwesenheit von Cyankalium bedingt, nicht reines Ferrimanganocyanid sein konnte. Trotz vielfacher Bemühungen, z. B. Versuche mit konz. Salzlösungen, wie Chlornatrium, Natronsalpeter und Jodkalium, gelang es mir nicht, ein indifferentes Lösungsmittel für Manganocyankalium aufzufinden, welches erlaubt hätte, die Umsetzung dieses Körpers mit Ferrisalzen zu studieren.

Wesentlich leichter war die Sache bei Manganicyankalium. Dieses Salz ist in destilliertem Wasser etwas löslich und die Lösung hält sich einige Minuten unverändert. Bei längerem Stehen an der Luft und bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sie sich; ich verwendete deshalb eine Temperatur von circa  $+5^\circ$  und ersetzte die Luft durch eine Wasserstoffatmosphäre. Dabei verfuhr ich folgendermaßen:

32 g Manganicyankalium, das durch gestörte Krystallisation und Digerieren mit 75%igem Alkohol von Cyankalium befreit war, welches durch Bildung von Ferroferrocyanid zu Täuschungen hätte Anlaß geben können, wurden in mehreren Portionen in circa 300 g Wasser von  $5^\circ$  gelöst und diese Lösungen möglichst rasch zu einer Lösung von 30 g Ferrosulfat, in 200 g Wasser, gegeben. Das zu den Lösungen verwendete Wasser war vorher, zur Vertreibung der Luft, ausgekocht und unter Einleiten von Wasserstoff auf obige Temperatur abgekühlt worden. Der Erlenmeyerkolben, in dem die Operation vorgenommen wurde, war in Eis gekühlt und wurde während der ganzen Dauer des Auswaschens weitergekühlt. Verschlössen war der Kolben mit einem dreifach durchbohrten Kautschuckstopfen; die eine Öffnung diente zur Zuleitung des Wasserstoffes, die zweite,

<sup>1</sup> *Wied. Ann.* 145, 164.

mit einem Scheidetrichter versehen, zur Zugabe des ebenfalls ausgekochten und gekühlten Wassers und die dritte, mittels einer Röhre, die verschiebbar bis zur Oberfläche des Niederschlages reichte, bei Vermehrung des Druckes des Wasserstoffgases zum Abtreiben der Waschflüssigkeit. Nach dem Absetzen des sofort entstehenden Niederschlages wurde die überstehende klare Flüssigkeit, durch Einsenken des regulierbaren Rohres unter Vergrößerung des Wasserstoffdruckes, abgetrieben; dann wurde frisches, ausgekochtes und bis auf 5° abgekühltes Wasser durch den Scheidetrichter nachgefüllt und diese Operation so oft wiederholt, bis die Waschflüssigkeit beim Verdampfen keine Spur eines Rückstandes mehr hinterließ. Je weiter das Auswaschen fortgesetzt wird, desto schwieriger und langsamer setzt sich der Niederschlag ab, so daß dies schon einen Maßstab für die Beendigung des Auswaschens abgeben kann. Es sind dies ganz ähnliche Verhältnisse, wie sie auch bei der Bereitung des Berliner Blaus auftreten, nur gelingt es hier schon durch Auswaschen mit Wasser den Niederschlag fast vollkommen frei von Kalium zu bekommen, während dort zur Erreichung desselben Zweckes Auskochen mit Salzsäure nötig ist.

Der auf solche Weise gewonnene Niederschlag ist dunkelblau, beim Stehen an der Luft wird er mißfarbig und zersetzt sich unter Cyanabspaltung. Zur Entscheidung der Frage, ob diese Verbindung beim Zersetzen mit Alkalien Mangan- oder Eisencyanalkali-Verbindungen liefere, wurde mit Sodalösung erhitzt. Das Filtrat ergab die Reaktionen des Ferrocyanatriums und enthielt keine Spur von Mangan, während der Rückstand, in Salzsäure gelöst, die Anwesenheit von Mangan und Eisen erkennen ließ. Dieselben Reaktionen treten auch schon beim einfachen Stehenlassen des blauen Niederschlages mit Sodalösung ein. Die Zersetzung ist also in der Weise vor sich gegangen, daß das Cyan mit Eisen und kohlensaurem Natron zusammen Ferrocyanatrium bildete, während das Mangan und das überschüssige Eisen ausgeschieden wurde.

Die leichte Zersetzlichkeit des blauen Niederschlages, die sich schon beim bloßen Stehen an der Luft kundgibt, ließ es angebracht erscheinen, die Analyse mit noch feuchter Substanz vorzunehmen, und es wurde dabei folgendermaßen verfahren. Eine beliebige, nicht zu groß zu wählende Menge des blauen Körpers wurde mittels einer Pipette aus dem Waschgefäß entnommen und sofort mit einer circa 1 %igen Silbernitratlösung im Überschuß und einem Tropfen verdünnter Salpetersäure versetzt und bei 30—40° einige Zeit auf

dem Wasserbade erhitzt. Es schied sich Cyansilber ab, welches abfiltriert und durch Glühen bis zur Gewichtskonstanz in metallisches Silber übergeführt wurde. Dieses Silber wurde, um es von etwa mit niedergerissenem Eisen oder Mangan zu trennen, in Salpetersäure gelöst, als Chlorsilber gefällt und gewogen, während das Filtrat mit dem ersten Filtrat zur Bestimmung des Eisens und Mangans vereinigt wurde. Die Trennung beider geschah nach FRESSENIUS, einerseits durch Füllen mit Natriumacetat, Wiederauflösen des basischen Acetats in Salzsäure und Füllen mit Ammoniak, anderseits durch Ausfällen des Mangans als Superoxyd, Auflösen in Salzsäure und Füllen als Carbonat. Die beliebige gewählte Menge des Niederschlages ergab dabei folgende Zahlen:

	Theoretisch:	Formel:
0.1139 g CN = 52.74 %	52.87 %	(CN) <sub>12</sub>
0.0621 „ Fe = 28.75 „	28.47 „	Fe <sub>3</sub>
0.0399 „ Mn = 18.48 „	18.64 „	Mn <sub>2</sub>
0.2159 g.		

Es wurde nun versucht, das Ferromanganicyanid durch Filtrieren und Stehenlassen über Schwefelsäure in einer Wasserstoffatmosphäre auch trocken zu erhalten. Wie vorausszusehen, gelang dies der leichten Zersetzlichkeit des neuen Körpers wegen nicht; das erhaltene grünschwärze Pulver roch stark nach Cyan; doch wurde eine Probe desselben trotz der augenscheinlichen Zersetzung analysiert, um zu sehen, wie weit dieselbe vorgeschritten war. Es ergaben sich hierbei folgende Zahlen:

	Gefunden:	Theoretisch:	Verhältniszahlen:
CN	42.15 %	52.87 %	$\frac{42.15}{26} \cdot 5 = 8.01$
Fe	34.14 „	28.47 „	$\frac{34.14}{56} \cdot 5 = 3.05$
Mn	22.28 „	18.64 „	$\frac{22.28}{55} \cdot 5 = 2.00$
K	1.23 „	—	—

Es waren demnach auf 3 Eisen und 2 Mangan nur mehr 8 Cyan vorhanden, nicht aber 12, die der Körper, wenn noch unzersetzt, enthalten sollte. Da zu dieser Analyse größere Mengen einer frisch bereiteten, jedenfalls nicht genügend ausgewaschenen Substanz genommen wurden, so fand sich ähnlich wie in TURNBULLS Blau ein Kaliumgehalt, der zu 1.23% bestimmt werden konnte.

Bemerkt muß noch werden, daß vorstehender Abschnitt der Arbeit im Winter des letzten Jahres schon ausgeführt wurde, so daß es auf diese Weise möglich war, die experimentelle Schwierigkeit des fortgesetzten Kühlhaltens teilweise leichter zu überwinden.

### Über Kaliumcupromangancyanid und die analogen Natrium- und Ammoniumverbindungen.

Die durch die vorstehende Arbeit aufgefundene Analogie zwischen Ferroferriicyanid und Ferromanganicyanid ließ vermuten, daß auch zu den von MESSNER<sup>1</sup> dargestellten Verbindungen analoge Verbindungen mit Mangan statt Eisen zu erhalten wären. Allerdings war von vornherein vorauszusehen, daß die Darstellung nicht konform der von MESSNER beschriebenen gelingen würde und zwar nach folgender Überlegung: Das von MESSNER als Ausgangsmaterial gewählte Ferrocyankalium ist ein sehr beständiges, in Wasser ziemlich leicht lösliches Salz, während das entsprechende Manganocyankalium, wie schon erwähnt, ziemlich unbeständig ist, ja sogar durch Wasser zersetzt wird. Auch die Zugabe von Cyankalium zur Ermöglichung der Lösung war zwecklos, denn sobald das zugegebene Cyankalium durch das in Reaktion tretende Kupfercyanür aufgebraucht war, trat die oben angegebene Zersetzung durch Wasser ebenfalls ein. Es handelte sich also darum, ein anderes Ausgangsmaterial zu finden, das löslich in Wasser, ziemlich beständig, vielleicht die intermediäre Bildung von Manganocyankalium ermöglichen und von dem gleichzeitig ein Überschufs als Lösungsmittel für das zu erwartende Salz dienen konnte. Allen diesen Bedingungen entspricht, wie der Versuch zeigte, das dreifach Kupfercyanür-cyankalium  $(\text{CuCN})_2(\text{KCN})_6$ , welches schon länger bekannt ist. Versetzt man eine Lösung dieses Salzes mit einer zur Zersetzung nicht ausreichenden Menge eines Mangansalzes, so entsteht ein geringer Niederschlag; das Filtrat liefert beim Erkalten schöne würfelförmige Krystalle. Der Vorgang läßt sich folgendermaßen formulieren; allerdings giebt uns diese Formel nur die angewendeten Substanzen und die erhaltenen Endprodukte an, klärt uns aber in keiner Weise über den inneren Vorgang auf.



In der That erweist sich der oben erwähnte Niederschlag schon durch seine leichte Veränderlichkeit als Mangancyanür.

<sup>1</sup> MESSNER, Dissertation (Würzburg 1895).

Zur Bethätigung der angeführten Überlegung wurde nun der Versuch mit folgenden Mengen ausgeführt: 20 g dreifach Kupfercyanürcyankalium wurden in 60 g Wasser gelöst und diese Lösung kalt mit einer Lösung von 6 g Manganacetat in 40 g Wasser versetzt. Es entstand beim Vermischen ein weißlicher Niederschlag von  $\text{Mn}(\text{CN})_2$ , der sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade zusammenballte und leicht abfiltriert werden konnte. Das Filtrat lieferte beim Erkalten, schon bei ganz kurzem Stehen an der Luft, eine große Menge würfelförmiger, manchmal an den Ecken abgestumpfter Krystalle, die genau die gleiche Form haben wie die von MESSNER beschriebene entsprechende Eisenverbindung. Die Krystalle wurden abfiltriert und mit etwas verdünnter Mutterlauge nachgewaschen. Wenn sich unter dem Mikroskop vierseitige Prismen von  $(\text{CuCN})_2(\text{KCN})_6$  zeigten, wurde aus der Mutterlauge unter Zugabe von etwas Wasser nochmals unkrystallisiert. Die Krystalle sind rein weiß und, so lange sie noch etwas feucht sind, vollständig beständig, werden jedoch beim anhaltenden Trocknen über Schwefelsäure, durch Oxydation jedenfalls, mißfarbig und braun. In Wasser sind dieselben vollständig unlöslich und werden auch durch dasselbe, selbst beim Kochen, bloß oberflächlich zerstört. Durch Kochen unter Zugabe von verdünnten Säuren wird die Verbindung vollständig zersetzt. Beim Behandeln mit Sodalösung ebenso wie mit ätzenden Alkalien findet in der Wärme Zerstörung eines großen Teiles der Verbindung statt; beim Erkalten wird ein Teil derselben zurückgebildet. Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daß in einer Portion der Substanz durch Elementaranalyse der Wassergehalt und der Kohlenstoffgehalt bestimmt wurden; die Verbrennung erfolgte, wie auch sonst immer, unter Zusatz von doppeltchromsaurem Kalium. Eine zweite gleichzeitig abgewogene Menge wurde mit konz. Schwefelsäure abgeraucht, in Wasser aufgenommen und mit Salzsäure angesäuert. Hierin wurde dann das Kupfer als Kupfersulfid ausgefällt, als Kupfersulfür gewogen, das Mangan als Sulfid gefällt und als Manganoxyduloxyd gewogen (nach dem Auflösen und Wiederfällen als Carbonat). Das Filtrat wurde abgedampft und nach dem Verjagen der Ammonsalze das Kalium als Sulfat zur Wägung gebracht. Es ergaben sich hierbei folgende Zahlen für wasserhaltige und umgerechnet für wasserfreie Substanz.

0.2233 g Substanz ergaben 0.1178 g  $\text{CO}_2$  und 0.0388 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.6959 g Substanz ergaben 0.1055 g  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , 0.2213 g  $\text{Cu}_2\text{S}$  und 0.2377 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

	Wasserhaltig:		Wasserfrei:		Theoretisch:	Formel:
	°/o		°/o		°/o	
	I.	II.	I.	II.		
K	15.32	15.33	18.52	18.69	18.79	K <sub>2</sub>
Cu	25.39	25.16	30.60	30.57	30.36	Cu <sub>2</sub>
Mn	10.98	10.82	13.28	13.16	13.24	Mn
C	14.37	14.30	17.38	17.35	17.35	C <sub>6</sub>
N	16.76	16.78	20.28	20.24	20.24	N <sub>6</sub>
H <sub>2</sub> O	17.37	17.61	—	—	—	

MESSNER's Kaliumcuproferrocyanid wurde ebenfalls auf ganz analoge Weise aus dreifach Kupfercyanüracyankalium und Ferrosulfat von mir dargestellt.

Der Versuch, aus dreifach Kupfercyanüracyannatrium und Manganacetat bei den gleichen Mengenverhältnissen das dem Kaliumsalz entsprechende Natriumsalz darzustellen, war vergeblich und zwar aus dem später sich ergebenden Grund, daß das Natriumsalz viel leichter in der Mutterlauge löslich ist. Ich verfuhr nun so, daß ich 20 g einer 50°/oigen Kupfercyanüracyannatriumlösung mit 5 g Manganacetat, in möglichst wenig Wasser gelöst, kalt versetzte und erhitze. Ich erhielt nach dem Filtrieren mit dem Heißwassertrichter eine reichliche Menge von vierseitigen Prismen, die sich viel beständiger an der Luft erwiesen als die entsprechende Kaliumverbindung. Dies stimmt ja auch sehr gut mit der von MESSNER gemachten Beobachtung überein, dem es zuerst gar nicht gelingen wollte, das Kaliumcuproferrocyanid nicht oxydiert zu erhalten, während das entsprechende Natriumsalz diesen Mißstand nicht zeigte.

Das Natriumcupromangancyanid zeigt dieselben Zersetzungen wie das Kaliumsalz und ist ebenfalls gegen Wasser ziemlich unempfindlich, ja es gelingt sogar, größere Menge desselben unter Zersetzung eines Teiles aus Wasser umzukrystallisieren.

Die Analyse wurde in analoger Weise wie beim Kaliumsalz durchgeführt und ergab hierbei:

0.1924 g Substanz 0.0352 g H<sub>2</sub>O und 0.1037 g CO<sub>2</sub>.

0.4695 g Substanz 0.1593 g Cu<sub>2</sub>S, 0.0754 g Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und 0.1437 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	Wasserhaltig:	Wasserfrei:	Theoretisch:	Formel:
	°/o	°/o	°/o	
Na	9.92	12.14	12.01	Na <sub>2</sub>
Cu	27.05	33.11	32.90	Cu <sub>2</sub>
Mn	11.58	14.18	14.36	Mn
C	15.21	18.61	18.79	C <sub>6</sub>
N	17.74	21.71	21.93	N <sub>6</sub>
H <sub>2</sub> O	18.30	—	—	



Das Natriumcupromanganocyanid läßt sich viel leichter ohne Zersetzung trocknen und aufbewahren als das Kaliumcupromanganocyanid.

Um nun bei der Bereitung des Ammoniumcupromanganocyanids die etwas umständliche und zeitraubende Darstellung des Cyanammoniums zu umgehen, verfuhr ich so, daß ich zu der noch heißen Lösung des Natriumsalzes eine kaltgesättigte, äquivalente Mengen von Ammoniumnitrat enthaltende Lösung gab und filtrierte; ich erhielt auf diese bequeme Weise leicht eine größere Menge von sechsseitigen Prismen, die sich als luftbeständig erwiesen. Die Analyse wurde, da sich der Wassergehalt durch eine Verbrennung des Ammoniakwasserstoffes wegen nicht bestimmen ließ, so ausgeführt, daß eine beliebige Menge der Substanz mit einer 1%igen Silbernitratlösung im Überschufs und einem Tropfen verdünnter Salpetersäure versetzt und das erhaltene Cyansilber nach dem Glühen bis zur Gewichtskonstanz als metallisches Silber gewogen wurde; aus dem Filtrat wurde mittels Natronlauge nach dem Ausfällen des überschüssigen Silbernitrats das Ammoniak in  $\frac{1}{10}$  Normalsalzsäure übergetrieben und durch Zurücktiteren bestimmt. Die nach dem Abdestillieren des Ammoniaks zurückgebliebene Flüssigkeit samt dem Niederschlag wurde mit Salzsäure bis zur Lösung versetzt, das Kupfer hieraus zuerst als Sulfid gefällt und nach dem Wiederauflösen in Salzsäure und Wiederfällen mit Kalilauge als Oxyd gewogen, während das Mangan nach dem Vertreiben des Schwefelwasserstoffes als Carbonat gefällt und als Manganoxyduloxyd zur Wägung gebracht wurde. Es ergaben sich folgende Zahlen für Ammoniumcupromanganocyanid.

		Theoretisch:	Formel:
	%	%	
CN = 0.1313 g entsprechen	41.99	41.82	(CN) <sub>6</sub>
NH <sub>4</sub> = 0.0301 g „	9.61	9.65	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Cu = 0.1053 g „	33.66	33.78	Cu <sub>2</sub>
Mn = 0.0461 g „	14.73	14.74	Mn.
0.3128 g.			

### Über Kaliumcuprocupriccyanid.

Außer dem bis jetzt verwendeten Kupfercyanürcyankalium existiert noch eines von der Zusammensetzung (CuCN)<sub>2</sub>(KCN)<sub>2</sub>, welches durch Versetzen einer Cyankaliumlösung mit Kupfercyanür im Überschufs leicht sich erhalten läßt. Es war nun interessant zu untersuchen, wie sich dies gegen Mangan- oder Eisenverbindungen

verhalten würde. Einfach aus praktischen Rücksichten, da nämlich Mangansalze allein, speziell das Manganacetat, beim Erhitzen sich leicht verändern, wurde die Untersuchung mit Ferrosulfat vorgenommen. Eine erkaltete Lösung von einfach Kupfercyanürcyan-  
kalium wurde, da der Gehalt nur sehr gering, mit sehr wenig Ferrosulfat (ungefähr 1 g auf 300 ccm Lösung) versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Das Erhitzen geschah, da beim erstmaligen Versuch, durch Oxydation jedenfalls, blaue Färbungen entstanden, im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom und ebenso die Filtration. Nach dem Erkalten schied sich langsam eine kleine Menge von sechsseitigen Domen ab, die sich bei der Untersuchung von der Zusammensetzung  $K_2Cu_2Cu(CN)_6$  erwiesen.

Nachdem auf diese Weise die Existenz eines solchen Salzes nachgewiesen war, das dem Kaliumcupromanganocyanid analog zusammengesetzt ist, mußte es auch gelingen, dasselbe nach dem bei obigem Mangansalz angewendeten Darstellungsverfahren zu erhalten.

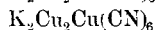
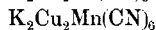
Eine 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige Lösung von dreifach Kupfercyanürcyan-  
kalium wurde in der Kälte mit einer konz. Lösung von eisenfreiem Kupfer-  
sulfat vermischt und auf dem Wasserbade kurze Zeit erhitzt, wobei sich ziemlich reichlich Cyan entwickelte. Nach dem Erkalten schied sich eine verhältnismäßig reichliche Menge von sechsseitigen Domen ab, deren Analyse die nachfolgenden Resultate ergab. Die Analyse wurde mittels Silbernitratlösung auf dem schon öfters angegebenen Wege durchgeführt. Das Kupfer wurde zuerst als Sulfid gefällt und nach dem Wiederauflösen und Fällen mit Natronlauge als Oxyd, das Kalium als Sulfat gewogen. Eine gleichzeitig abgewogene Menge wurde der Verbrennung unterworfen, wobei der Wassergehalt und zur Kontrolle der Kohlenstoffgehalt bestimmt wurden.

0.3670 g Substanz ergaben 0.0534 g  $H_2O$  und 0.1958 g  $CO_2$ .

0.4976 g Substanz ergaben 0.2379 g  $CuO$ , 0.1753 g  $K_2SO_4$  und 0.6509 g  $Ag$ ,  
entsprechend 0.1567 g  $CN$ .

	Wasserhaltig:		Wasserfrei:		Theoretisch:	Formel:
	°/o		°/o		°/o	
	I.	II.	I.	II.		
C	14.55	{	17.02	{	17.03	$C_6$
N					19.85	$N_6$
Cu		38.12		44.62	44.68	$Cu_3$
K		15.79		18.50	18.44	$K_2$
$H_2O$	14.56	14.56		—	—	

Nachdem auf diese Weise folgende Verbindungen



dargestellt waren, blieb noch zu versuchen, ob es gelingen würde, mit anderen zweiwertigen Metallen analoge Verbindungen zu erhalten, z. B. mit Nickel oder Kobalt. Es liegen ja hier schon etwas kompliziertere Verhältnisse vor, da sich das entsprechende Cyanmetall, weil löslich, nicht aus dem System entfernt, sondern unter Zersetzung des Kupfercyanürcyankaliums mit Cyankalium sehr beständige Doppelsalze giebt. Vielleicht konnte es gelingen, durch das richtig gewählte Verhältnis von Kupfercyanürcyankalium zu dem betreffenden Metallsalz diesen Mißstand zu umgehen.

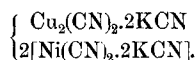
Ich will hier gleich bemerken, daß die Versuche in der angegebenen Richtung mit stets wechselnden Mengen nicht die erwarteten Resultate ergaben. Wohl aber gelangte ich auf diese Weise zu einer krystallisierenden Doppelverbindung von Kupfercyanürcyankalium und Nickelcyanürcyankalium, deren Bereitungsweise und Analysenzahlen ich hier angeben will. 60 g einer 50<sup>o</sup>/<sub>100</sub>igen Lösung von dreifach Kupfercyanürcyankalium wurden mit 10 g Nickelnitrat, in 10 g Wasser gelöst, versetzt und erhitzt. Das Filtrat lieferte nach dem Erkalten eine kleine Menge von sechsseitigen Tafeln, die je nach raschem oder laugsamem Abkühlen kleiner oder größer ausfielen. Beim Übergießen mit Wasser zeigten die Krystalle schon ein merkwürdiges Verhalten. Unter dem Mikroskop betrachtet, bemerkte man, daß unter Erhaltung der Form etwas durch das Wasser herausgenommen sei. In der That liefs sich im Filtrat nach dem Verdampfen und Einäschern Nickel und Kalium nachweisen und wurde die Beobachtung durch das Ergebnis der Analyse bestätigt. Es ergab sich nämlich, daß dieses merkwürdige Verhalten durch die Natur der Verbindung als Doppelsalz begründet sei. Zur Analyse wurden zwei gleichzeitig abgewogene Mengen verwendet, Cyan, Kupfer und Kalium in der schon öfters angegebenen Weise bestimmt und das Nickel, nach dem Fällern als Schwefelnickel, unter Wiederauflösung desselben in Königswasser, Fällern mit Natronlauge und Reduktion im Wasserstoffstrome als metallisches Nickel gewogen.

0.2845 g Substanz ergaben 0.0131 g H<sub>2</sub>O und 0.1817 g CO<sub>2</sub>.

0.3989 g Substanz ergaben 0.4987 g Ag, entsprechend 0.1200 g CN, 0.0673 g CuO, 0.0488 g Ni und 0.2020 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	Wasserhaltig:		Wasserfrei:		Theoretisch:	Formel:	
	o/o		o/o		o/o		
	I.	II.	I.	II.			
C	17.36	{	18.19	{	18.25	{	C <sub>6</sub>
N							N <sub>6</sub>
Cu		15.04		15.76	15.97		Cu
Ni		14.15		14.82	14.85		Ni
K		28.58		29.92	29.65		K <sub>8</sub>
H <sub>2</sub> O	4.60	4.60		—	—		

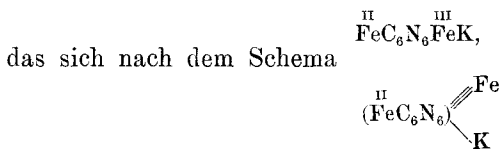
Die gefundenen Zahlen entsprechen also einem Doppelsalz von der Zusammensetzung:



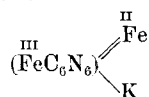
Das entsprechende Kobaltdoppelsalz darzustellen, gelang ebenfalls, doch zeigten sich immer blafsgelbe monokline Krystalle neben den sechsseitigen Blättchen, besonders bei lange fortgesetztem Erhitzen. Bei Zusatz von noch mehr dreifach Kupfercyanürcyanalkalium und nochmaligem Erhitzen erhielt ich eine vollständig gleichmäßige Krystallisation von durchsichtigen blafsgelben monoklinen Krystallen, die sich bei der Analyse als Kobalticyanalkalium erwiesen, eine Umsetzung, die leicht zu erklären ist. Dieses Kobalticyanalkalium entsteht nämlich stets beim Erhitzen einer Kobaltcyanürlösung in überschüssigem Cyankalium, Verhältnisse, wie sie hier thatsächlich vorlagen.

#### Schlussbemerkung.

Obige Versuche wurden unternommen zur Prüfung der Frage, ob es gelänge, einen Übergang von den Mangancyanverbindungen zu den Eisencyanverbindungen zu finden, ähnlich wie dies SKRAUP<sup>1</sup> für die Ferro- und Ferricyanverbindungen nachgewiesen hat. SKRAUP erhielt aus Ferrocyanalkalium und Ferrichlorid einerseits, anderseits aus Ferricyanalkalium und Ferrosulfat das gleiche lösliche Berlinerblau



als Ferrikaliumferrocyanid oder nach

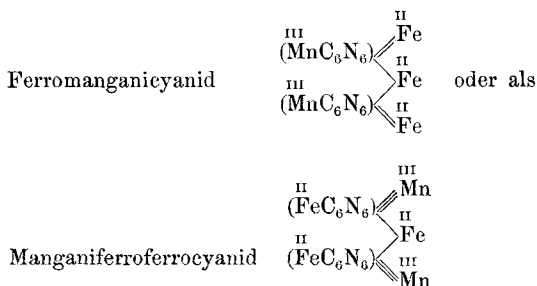


<sup>1</sup> Wied. Ann. 186, 371.

als Ferrokaliumpferrocyanid deuten läßt. Analog läßt sich die besprochene Verbindung



die bei der Zersetzung mit Alkalien neben Ferrocyankalium, Eisenhydroxydul und Manganhydroxyd liefert, entweder als



deuten, was schliesslich auf das gleiche herauskommen dürfte. Jedenfalls gelangt man auf diesem Wege vom Manganicyankalium zum Ferrocyankalium, da eben die Cyangruppen sich mit dem Eisen zur beständigsten der möglichen Verbindungen zusammenlagern.

Als nun weiter versucht wurde, auch einen Übergang von Cuprocyan- zu Eisencyanverbindungen aufzufinden, erwies sich eine glatte Lösung der Frage unmöglich, da immer überschüssiges Cyankalium vorhanden war, das direkt mit den Eisensalzen Eisencyanverbindungen liefern mußte; doch ergaben die des weiteren angestellten Versuche die Existenz einiger neuer Verbindungen, die sich zum Theil an die von MESSNER beschriebenen Eisencyanverbindungen anschließen, wie oben des näheren ausgeführt wurde, und die anderseits auch Übergänge von Cuprocyanverbindungen zu Manganocyan-, Cupricyan- und Kobalticyanverbindungen bieten.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. März 1895.